



AUSLEGESCHRIFT 1 040 526

B 40362 IVb/12o

ANMELDETAG: 24. MAI 1956

BEKANNTMACHUNG
DER ANMELDUNG
UND AUSGABE DER
AUSLEGESCHRIFT:

9. OKTOBER 1958

1

Es ist bekannt, Carbonsäureester durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Alkoholen und Olefinkohlenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck herzustellen. Dabei verwendet man als Katalysatoren Metallcarbonyle und Stoffe, die solche bilden können, oder die komplexen Salze der entsprechenden Metallcarbonylwasserstoffsäuren.

Es ist auch ein Verfahren bekannt, nach dem man Dicarbonsäuren aus α, β -ungesättigten Carbonsäuren oder deren Salzen oder aus Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe in Gegenwart von Wasser und Cyan- oder Rhodanverbindungen des Nickels, Kobalts oder Eisens in alkalischem Medium durch Umsetzung mit Kohlenoxyd bei erhöhter Temperatur und unter Druck herstellen kann.

Es wurde nun gefunden, daß man Bernsteinsäureester durch Umsetzung von Kohlenoxyd und Acetylen mit gesättigten niedermolekularen aliphatischen Alkoholen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit guter Ausbeute erhält, wenn man als Katalysatoren Kobaltcarbonylwasserstoff und bzw. oder seine komplexen Salze verwendet. Es eignen sich besonders diejenigen Salze des Kobaltcarbonylwasserstoffs, die komplexe Kationen, wie z. B. $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6^{++}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{++}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{++}$, $\text{Co}(\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3^{++}$, enthalten.

Die Menge des angewandten Katalysators ist von Fall zu Fall verschieden und kann 10 bis 50 Gewichtsprozent des eingesetzten Alkohols betragen. Setzt man etwa 40% oder mehr zu, so läßt sich die als Nebenreaktion auftretende Hydrochinonbildung zurückdrängen. Die Reaktion verläuft zwischen etwa 50 und 150°C . Vorteilhaft arbeitet man bei einer Reaktionstemperatur um 90°C . Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist weitgehend vom Druck abhängig. Es ist zweckmäßig, bei erhöhtem Druck, vorteilhaft bei 22 bis 25 at, zu arbeiten. Das Verfahren kann diskontinuierlich in Autoklaven, z. B. in einem Schüttelautoklav, oder kontinuierlich, beispielsweise in Hochdruckrohren, oder in einem Sumpfofen durchgeführt werden. Das Lösungsmittel, in dem die Umsetzung ausgeführt wird, ist zweckmäßig auch zugleich die Veresterungskomponente.

Die in den Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

Man füllt in einen Schüttelautoklav eine Lösung von 30 Teilen Kobaltcarbonylwasserstoff in 70 Teilen Äthylalkohol, spült zuerst mit Stickstoff, darauf mit Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisch (1:2) und preßt dann so viel dieses Gemisches auf, daß der Gesamtdruck 22 at beträgt. Das Reaktionsgemisch wird unter Schütteln auf 90°C erhitzt, wodurch der Druck auf

Verfahren zur Herstellung
von Bernsteinsäureestern

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Dr. Walter Reppe, Heidelberg,
Dr. Hans Albers, Ludwigshafen/Rhein,
und Dr. Herbert Friederich, Worms,
sind als Erfinder genannt worden

2

etwa 28 at ansteigt. Dieser Druck wird durch fortwährendes Nachpressen des Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisches etwa 30 Stunden aufrechterhalten.

Man entspannt und destilliert den unverbrauchten Alkohol ab. Der Rückstand wird mit etwa 200 Teilen Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Dabei werden neben einem niedrigsiedenden esterhaltigen Vorlauf und harzartigen Destillationsrückständen etwa 24 Teile Bernsteinsäurediäthylester erhalten. Durch Verseifung werden daraus 15 Teile Bernsteinsäure ($F. = 179^\circ \text{C}$) isoliert.

Beispiel 2

In einem Schüttelautoklav werden zu 70 Teilen Äthylalkohol 10 Teile des komplexen Salzes der Formel $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{CO}(\text{CO})_2)_2$ gegeben. Man spült den Autoklav zuerst mit Stickstoff und dann mit Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisch (1:2) gründlich aus und preßt dann so viel dieses Gemisches ein, daß der Gesamtdruck 22 at beträgt. Man erhitzt auf 90°C und hält den dabei sich einstellenden Druck von etwa 28 at durch fortwährendes Nachpressen des Acetylen-Kohlenoxyd-Gemisches 24 Stunden aufrecht. Aus dem Reaktionsgemisch gewinnt man durch Destillieren den unverbrauchten Alkohol zurück. Den Rückstand extrahiert man mit etwa 200 cm³ Äther. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Man erhält 21 Teile Bernsteinsäurediäthylester vom Siedepunkt 110°C bei 15 mm.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Bernsteinsäure-
estern durch Umsetzung von Kohlenoxyd, ge-
sättigten, niedermolekularen, aliphatischen Alko-
holen und Acetylen bei erhöhter Temperatur und 5
unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Kataly-

satoren, dadurch gekennzeichnet, daß man als
Katalysatoren Kobaltcarbonylwasserstoff und bzw.
oder seine komplexen Salze verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschrift Nr. 888 099.